

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## 公開特許公報

特 許 曜

昭和 49 年 4 月 18 日

特許出願人 英雄殿

明の名称 フタリウム シリカ  
並脂防酸エステルの製造法

明者

京都府伏見区深沢四丁目3番7号

島 岸 雄 雄

6字加入  
6字削除

許出願人

東京千代田区丸の内二丁目5番2号

夏威株式会社

代表取締役 長嶋 安則

代理人 T100

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三井化成工業株式会社内

名 (600) ルテル 楊谷川 一

(1名)

方  
案  
審  
査AS 4.19  
49-043691

⑪特開昭 50-135016

⑬公開日 昭50.(1975)10.25

⑭特願昭 49-43694

⑮出願日 昭49.(1974)4.18

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6656 43  
6656 43

⑯日本分類

16 B61  
16 B602.2⑰Int.CI<sup>2</sup>

C07H 13/02

送付書類の目録

(1) 申請書 1通 (2) 委任状 1通 (3) 翻訳原本 1通

明細書

明の名称

並脂防酸エステルの製造法

特許請求の範囲

アルカリ性触媒の存在下、黒糖と脂肪酸エステルを反応させて並脂防酸エステルを製造する方法において、反応系に予め並脂防酸エステル又は並脂防酸エステル含有物質を存在させて反応を行なうことを特徴とする並脂防酸エステルの製造法。

発明の詳細な説明

本発明は並脂防酸エステル（以下S Eと略記する）の製造法に係るものである。更に詳しくは、アルカリの存在下に黒糖と脂肪酸エステルとのエステル交換反応によりS Eを製造するに際し、反応系に予めS E又はS E含有物質を存在させる方法に係るものである。

S Eは可食性の分散剤、乳化剤、洗浄剤等として有用な非イオン性界面活性剤であり、従来その製造法として、黒糖と脂肪酸エステルを通

した溶解剤に溶解して反応させる方法、脂肪酸石鹼の存在下に黒糖と脂肪酸エステルを以反応させるいわゆる無溶媒法、あるいは脂肪酸石鹼とプロピレングリコールを数体とし、黒糖と脂肪酸エステルを透明な均一系に溶かして反応を行ういわゆるミクロエマルジョン化法等が知られている。

これらの方はそれぞれに一面の利点を行なうが、いずれも反応系に反応原料以外の物質を作成させねばならず、この点で種々の問題を生じている。例えば溶媒法は反応容積が比較的高価であり、且つ反応容器又はその分解生成物が製品など中に残存し易いため、食品等の用途における厳格な規準からして製品管理面への圧力に伴めて多大のエネルギー消耗を作り、また、無溶媒は多量の脂肪酸石鹼を使用する為、反応後にS Eおよび未反応黒糖を分離する上で多大の困難性がある。ミクロエマルジョン化法も脂肪酸石鹼を使用するので無溶媒法と同様の難点を有するが、この方法はさらにプロピレングリ

コトコトを運転する。一方、反応系は一方向か二方向の反応を進行する。これが大きな困難性を打たれることとなる。

本発明者等はこれら従来法の難点を根本的に解決すべく反応系に反応原料以外の第3物質を存在させることのない、謂わば完全無溶媒法とも称すべき方法を工業的に実現可能な水準にもたらすべく検討を行つた。

従来、かかる完全無溶媒法は例えば米国特許第3558597号にも開示されている通り、既に文献上既知の方法であるが、この方法では反応速度が著しく遅い。少くとも140℃以上の高温で反応を行う必要があること、かかる高温下では原料油類が凝集、塊状になり、且つ反応液が黒褐色に着色することを避け得ず、従つて目的とするドミの収率が著しく低く、その品質も製/字加/ととして満足し得ないものとなる。それ故、従来よりこの完全無溶媒法は実験室規模でのみ生産の事なる試みとしてならともかく到底工業的な方法としては実用性のない方法と認識され

- 3 -

は。これを含む物質、例えば反応終了後のノ福を何ら處理を施すことなく、そのままの状態にて用することもできる。工業的規模での製造には後者が有利である。

反応原料としての脂肪酸エステルの種類は特に制限はないが、通常脂肪部分の炭素数が2～12字加/2～22個の脂肪酸のメチル、エチル、プロピル又はブチルエステル、若しくはこれらの混合物が用いられる。具体的には、酢酸、酪酸、硬脂酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸等のエステル類を挙げることができる。

特に好ましくは高級脂肪酸の低級アルコールエステルが使用される。触媒としてのアルカリはナトリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム等の如きアルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、或はナトリウムメトキサイド、ナトリウムエトキサイド、カリウムメトキサイドのよ

うなものを用いる。

本発明者等はかかる問題を解決する、この完全無溶媒法を何とか確実のものとすべく発展研究を重ねた結果、反応開始前に予め反応系に上記又はこれ含有物質を存在させることにより、上記欠点が完全に解消し、高收率且つ高品質のドミが得られることを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明方法に従つて反応を行なうことにより、反応速度が著しく増大し、反応液の着色、焦糖の凝集と言つたトラブルが完全に防止され、且つ驚くべきことには100℃以下の低温反応も可能となつた。

反応系に予め存在させるドミの量及び形態は比較的広い範囲で選択できるが、その量は通常無糖と脂肪酸エステルの全仕込みに対して2～7%の量が多い、より好ましくは5～6%の量の範囲から選択すれば良い。

ドミの添加量が少ないと効果が小さく、又多過ぎても効果が頭打ちになるので無意味である。ドミの添加形態は通常S.E.単独で使用するか或

- 4 -

うなアルカリ金属のアルコキサイド等が好んで用いられるが、特に割合はない。

反応温度は特に制限はないが、通常40～170℃の範囲が採用され、特に80～130℃の範囲が好適である。反応温度が低過ぎると反応速度が小さくなり、又高過ぎると焦糖及びドミの分解、着色等を併生するので好ましくない。

反応は通常減圧又は常圧下で行なわれるが、何れの場合においても、反応で生成する低級アルコールの沸点より高い温度に保持して、該アルコールを反応系外に留去しながら行なうのが好ましい。即ち、生成する低級アルコールの沸点より低い反応温度では該アルコールが反応系内に滞留し、これがため反応速度が低下する原因となる。かかる欠点を改善するためには反応系にN<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>の如き不活性ガスを通入しながら反応を行なう方法が有効である。

反応方式はバッチ法でも好結果をもたらすが焦糖脂肪酸エステル及び触媒を同時に連続的に

- 5 -

を確実に得るためには、反応の開始時にS Eを添加するか、反応終了時にS Eを添加するかが問題となる。S Eを反応終了時に添加される場合、S Eは反応終了時に生成されるS Eの影響で、S Eの効果が弱くなる可能性がある。

以上を如く、本発明では反応の開始に先立つてS Eが存在せしめることが重要である。これによつて反応を極めて円滑に進行することができると共に、上記存在せしめたる目的の生成物と同一物質であるために反応系は目的的で純粋系と生成系および触媒物質から保護された極めて単純な系であり、反応生成物の純度、反応時間に要する負荷が大幅に軽減される。

なお、本発明においてかかる反応系の単純化による利益が想われない限り、少量の他の物質存在は場合により許容される。

以上、詳記した如く、本発明方法によれば、アセト酸鉄石鹼等の製品から分離する必要のある他の物質を使用しない、謂わば完全無触媒を反応の円滑な進行を行いつつ工業的に実施

することができる。したがつて本発明は、S Eを反応終了時に添加する場合、S Eを添加によって本発明をより簡便化に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り下記実施例によつて限定されるものではない。

#### 実施例 1

攪拌器および温度計を備えた200mlの反応フラスコに酢酸34.2g、ステアリン酸メチル29.9g、炭酸カリ4.5gおよびジエチルエーテル11.2g（大日本製糖株式会社製；モノステアレートおよびモノパルミテート50重量%とジエチルエーテルならびにジエチルエーテルミテート50重量%を含有。）を付込み、反応瓶中に予じめS Eを存在させた状態とし、次いで内容物を油浴中で140°C、20ml/hの条件下に1時間反応させたところ淡褐色の反応生成物31.0gを得た。この反応生成物にメチルイソブチルケトン300gを加え、80°Cで30分間搅拌した後、主として未反応酢酸からなる固体を粗過剝したところ、この固体中

- 8 -

#### 実施例 2

反応条件を140°C、3時間に変更した以外は実施例1と全く同様の操作を行つたところ反応生成物中に未反応酢酸24.9g、未反応ステアリン酸メチル18.0gおよび…、25.2gが含まれていた。酢酸およびステアリン酸メチルの反応率はそれぞれ27.8%、34.7%であつた。

なお、メチルイソブチルケトンへの非解離物として付られた副収率と炭酸カリの混合物に酢酸、ステアリン酸メチルおよびS Eを所定量加えて上と同様に反応を行つたところ、全く同様の反応成績が得られた。

#### 比較例 2

S Eを添加せず、反応時間をお時間にした以外は全て実施例2と同様に反応を行なつた結果酢酸及びステアリン酸メチルの反応率は何れも0.0%以下であり、S Eの生成は認められなかつた。

#### 実施例 3

- 9 -

の反応を試みたが、ラウリル酸カリウムを用いて、 $16.0^{\circ}\text{C}$  を用いて、 $120^{\circ}\text{C}$  の条件で 2 時間反応を行ない、微黄色の反応物 28.2 g を得た。反応条件の表を示す地、オレイン酸メチル及びステアリン酸 21.4 g, 12.1 g, 43.5 g であり、無酸、オレイン酸メチルの反応率は表々 37.5 % と 59.7 % である。

#### 比較例 4

セミを添加せず、圧力を  $100 \text{ mmHg}$  、反応時間  $16.0^{\circ}\text{C}$  以外は全て実施例 4 と同様に反応を行なつた結果、無酸、無酸とオレイン酸メチルの反応率は例れも 0.3 % 以下であり、 SE の生成は認められなかつた。

#### 実施例 5

実施例 4 と同様にして無酸 34.2 g, ラウリル酸メチル 21.4 g, 炭酸カリ 1.4 g 及びセミ  $16.0^{\circ}\text{C}$   $16.0 \text{ mmHg}$  の条件で 2 時間反応を行ない、微黄

色物、ラウリル酸メチル 21.4 g, ラウリル酸メチルの反応率は表々 63.2 % である。

#### 比較例 5

セミを添加しない以外は全て実施例 4 と同様に反応を行なつた結果、無酸及びラウリル酸メチルの反応率は例れも 0.3 % 以下であり、 SE の生成は認められなかつた。

#### 実施例 6 ~ 11

実施例 4 と同様にして、反応温度、圧力、触媒の種類、SE の種類及び添加量等を種々変化させて反応を実施した結果を次表に示す。

| 序<br>号 | 付合組成 (g) |               |   | 反応条件            |                              |              | 反応物        |        |      |        | 反応率 (%)       |      |      |
|--------|----------|---------------|---|-----------------|------------------------------|--------------|------------|--------|------|--------|---------------|------|------|
|        | 無<br>酸   | ステアリン<br>酸メチル | 触媒                                      | SE              | 温度<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | 圧力<br>(mmHg) | 時間<br>(hr) | 組成 (g) |      | 無<br>酸 | ステアリン<br>酸メチル |      |      |
|        |          |               |   |                 |                              |              |            | 無<br>酸 | SE   |        |               |      |      |
| 5      | 34.3     | 29.9          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>4.5   | S-1170<br>8.0   | 120                          | 20           | 3          | 74.3   | 22.5 | 18.9   | 32.1          | 34.2 | 50.2 |
| 6      | ·        | ·             | ·                                       | S-1170<br>32.0  | 80                           | 5            | 10         | 96.9   | 19.6 | 6.7    | 66.1          | 42.7 | 77.7 |
| 7      | ·        | ·             | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>1.4   | P-1570<br>16.0  | 120                          | 100          | 3          | 80.0   | 25.4 | 18.5   | 34.5          | 25.8 | 38.1 |
| 8      | ·        | ·             | ·                                       | S-570<br>16.0   | ·                            | 20           | ·          | 78.5   | 17.2 | 6.7    | 53.0          | 49.8 | 77.8 |
| 9      | 29.1     | 28.0          | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>1.0   | 反応物注20)<br>23.4 | ·                            | ·            | ·          | 79.0   | 20.0 | 9.0    | 48.4          | 41.5 | 70.0 |
| 10     | 34.3     | 29.9          | NaOH<br>0.8                             | P-1570<br>16.0  | ·                            | ·            | ·          | 78.0   | 17.4 | 6.7    | 52.8          | 48.9 | 77.6 |
| 11     | ·        | ·             | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK<br>1.7 | S-570<br>16.0   | ·                            | ·            | ·          | 78.1   | 16.9 | 6.5    | 53.5          | 30.5 | 78.2 |

3字削除  
4字削除  
5字削除6. 前記以外の代理人  
-----4字削除  
5字削除  
6字削除

## (1) 代理人

住所 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号 三菱化成工業株式会社内

氏名 (760) オキ・横倉 康男

-----

-----

-----

7字削除  
8字削除

## (2) 主要製造反応物

## 組成

|           |       |
|-----------|-------|
| 焦油        | 3.7%  |
| ステアリン酸メチル | 1.9%  |
| エチレングリコール | 0.4%  |
| 水         | 16.0% |

出 品 人 美信 株 式 会 社

代 理 人 弁理士 長谷川 一

ほかの名